

## PRODUCTION OF 2C HYDROCARBON AND APPARATUS USED FOR THE SAME METHOD

Patent Number: JP5238961

Publication date: 1993-09-17

Inventor(s): FUJIMOTO KAORU

Applicant(s): TOKYO GAS CO LTD

Requested Patent: JP5238961

Application  
Number: JP19920075746 19920228

Priority Number  
(s):

IPC Classification: C07C9/06; B01J23/06; B01J23/10; B01J23/78; B01J23/82; B01J27/138; B01J35/02;  
C07C2/84; C07C11/04

EC Classification:

Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To obtain a method for producing a 2C hydrocarbon in which the production activity of the 2C hydrocarbon can be remarkably improved with a simple apparatus without using an electrode and depositing carbon while maintaining the selectivity for the 2C hydrocarbon at a high level in producing the 2C hydrocarbon by oxidative coupling reaction of methane.

**CONSTITUTION:** Methane is made to flow on a surface 7 subjected to activation treatment of a membrane reactor in which a membrane formed body, composed of a compound oxide having a high oxygen ionic mobility and mixing conductivity and having a uniform density and a regular shape is formed and one of the surfaces is subjected to the activating treatment. The oxidative coupling reaction of the methane is then carried out while making oxygen or an oxygen- containing gas flow on the other surface of the membrane formed body.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-238961

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 9 月 17 日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 9/06		8619-4H		
B 0 1 J 23/06	X	8017-4G		
23/10	X	8017-4G		
23/78	X	8017-4G		
23/82	X	8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-75746

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 2 月 28 日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成 3 年 9 月 2 日  
 社団法人日本化学会発行の「第68回触媒討論会 (A) 講演予稿集」に発表

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸 1 丁目 5 番 20 号

(72) 発明者 藤元 薫

東京都品川区南大井 6-18-1-1031

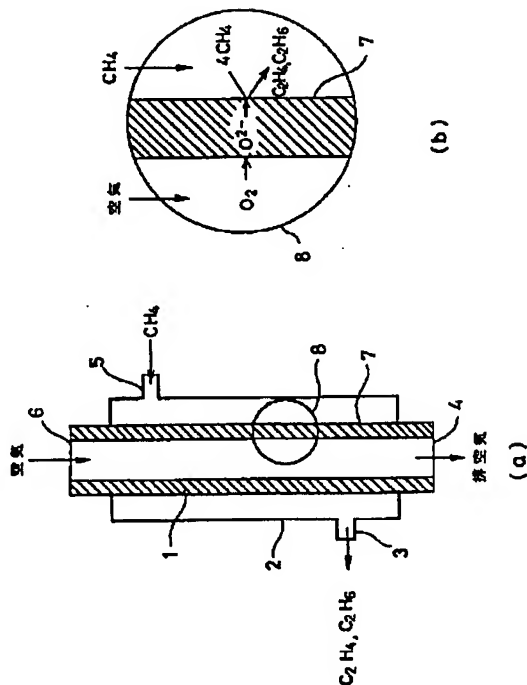
(74) 代理人 弁理士 片桐 光治

(54) 【発明の名称】 C 2 炭化水素の製造方法および該方法に用いられる装置

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、メタンの酸化カップリング反応による C<sub>2</sub> 炭化水素の製造にあたり、電極を用いることなく簡単な装置で、炭素析出もなく、C<sub>2</sub> 炭化水素への選択率を高度に維持しつつ、C<sub>2</sub> 炭化水素生成活性を著しく向上しうる C<sub>2</sub> 炭化水素の製造方法および該方法に用いられる装置を提供することを目的としている。

【構成】 本発明方法は、高酸素イオン移動度および混合伝導性を有する複合酸化物よりなり、均一な密度および一定の形状を有するメンブレン成形体を形成し、該メンブレン成形体の一側の表面を活性化処理してなるメンブレン反応器の活性化処理表面上にメタンを流通させ、メンブレン成形体の他方の表面上に酸素または酸素含有ガスを流通させつつ、メタンの酸化カップリング反応を行なわせることを特徴としている。本発明の装置は、前記メンブレン反応器よりなることを特徴としている。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高酸素イオン移動度および混合伝導性を有する複合酸化物よりなり、均一な密度および一定の形状を有するメンブレン成形体を形成し、該メンブレン成形体の一方の表面を活性化処理してなるメンブレン反応器の活性化処理表面上にメタンを流通させ、メンブレン成形体の他方の表面上に酸素または酸素含有ガスを流通させつつ、メタンの酸化カップリング反応を行なわせることを特徴とするC：炭化水素の製造方法。

【請求項2】 該成形体がチューブである請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 該メンブレン成形体が冷間等方加圧法により形成される請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 該活性化処理が塩化物処理および／またはPbO-K：O処理である請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 該塩化物処理が塩酸処理である請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 高酸素イオン移動度および混合伝導性を有する複合酸化物よりなり、均一な密度および一定の形状を有するメンブレン成形体を形成し、該メンブレンの一方の表面を活性化処理してなるメンブレン反応器よりなることを特徴とする請求項1ないし5の何れかに記載の方法に用いられる装置。

【請求項7】 該メンブレン成形体がメンブレンチューブである請求項6記載の装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、メタンの酸化カップリング反応によるC：炭化水素の製造方法および該方法に用いられる装置に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】触媒、Vol. 27 No. 8 (1985年) 529-530頁には、安定化ジルコニアを隔膜とし、Ag電極およびBi：O：などの触媒を用いてメタンの酸化カップリング反応を行なってエタン、エチレンなどのC：炭化水素を合成する方法が報告されているが、C：炭化水素生成活性の点で満足すべき状態になく、また電極を必要とするため装置が複雑になる欠点がある。

【0003】特開平2-78636号公報には、アルミナ多孔質体よりなる管の表面にマグネシア担持酸化鉛触媒を被覆してなる反応管を用いてメタンの酸化カップリング反応を行なわせてエタン、エチレンなどのC：炭化水素を製造する方法およびその装置が開示されているが、該方法ではC：炭化水素への選択率は高いけれども、C：炭化水素生成活性が低い欠点がある。

2

【0004】本発明は、従来技術に残された課題を解決するためになされたものであり、メタンの酸化カップリング反応によるC：炭化水素の製造方法において、電極を用いることなく簡単な装置で、C：炭化水素を生成させる酸素活性種を形成させ、炭素析出を生じることなく、C：炭化水素への選択率を高度に維持しつつ、C：炭化水素、生成活性を著しく向上しうるC：炭化水素の製造方法および該方法に用いられる装置を提供することを目的とするものである。

【0005】

【問題点を解決するための手段】本発明は、高酸素イオン移動度および混合伝導性を有する複合酸化物よりなり、均一な密度および一定の形状を有するメンブレン成形体を形成し、該メンブレン成形体の一方の表面を活性化処理してなるメンブレン反応器の活性化処理表面上にメタンを流通させ、メンブレン成形体の他方の表面上に酸素または酸素含有ガスを流通させつつメタンの酸化カップリング反応を行なわせることを特徴とするC：炭化水素の製造方法、および該方法に用いられる装置を提供するものである。

【0006】本発明において用いられる複合酸化物は、高酸素イオン移動度および混合伝導性を有することが必要であり、高酸素イオン移動度を有する複合酸化物の選定にあたっては、混合伝導性が期待されるか、あるいはC：炭化水素生成活性が高いとされる複合酸化物についてメタンパルス法により、反応特性の評価を行ない、酸素消費量を測定することにより、その酸素消費量が多い複合酸化物ほど酸素イオンの移動度が高くなることが期待されることから所望の複合酸化物の選定を行なうことができる。

【0007】本発明に使用される複合酸化物の選定の例を以下具体的に説明する。複合酸化物の各成分の硝酸塩または酢酸塩の混合水溶液を乾固させたのち600℃で焼結し、次いで400kg/cm<sup>2</sup>で成型し、900℃で2時間焼成したものを粉碎・整粒して、パルス反応器による反応に用いた。窒素キャリアー中、800℃にて100mgの複合酸化物にメタンを25μmol導入した。反応結果の代表値として第1パルスの生成物分布、すなわちC：炭化水素選択率および10パルスにより消費された複合酸化物の格子酸素量を選び、各々C：炭化水素選択率およびC：炭化水素生成活性の指標とした。この結果を表1に示す。表1において、C：はC：炭化水素を表わし、CO：はCOおよびCO<sub>2</sub>を表わす（以下同じ）。

【0008】

【表1】

No	酸化物	格子酸素			生成物		選択率
		初期 ( $\mu\text{mol}$ )	消費量 ( $\text{nmol}$ )	転化率 (%)	$\text{C}_2$ ( $\text{nmol}$ )	$\text{CO}_x$ ( $\text{nmol}$ )	
1	PbO16wt%/MgO	1103	779	0.07	170	9	97.3
2	$\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.9}$	586	7056	1.20	4	1211	0.6
3	$\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.9}$	629	285	0.05	25	10	83.6
4	$\text{MnO}_2$	703	3683	0.53	136	42	38.3
5	$\text{MgCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$	1197	18776	1.57	8	3975	0.4
6	$\text{CaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$	1046	85638	8.19	27	6889	0.8
7	$\text{CaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2^{1)}$	1320	7004	0.53	1058	661	76.2
8	$\text{SrCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$	846	8630	1.02	104	547	27.6
9	$\text{BaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$	638	7384	1.16	78	1410	10.0
10	$\text{MgCeO}_3$	715	11402	1.59	4	1180	0.6
11	$\text{CaCeO}_3$	672	868	0.13	25	35	58.6
12	$\text{SrCeO}_3$	540	568	0.11	111	8	96.6
13	$\text{BaCeO}_3$	470	2709	0.58	15	307	8.9
14	$\text{SrCe}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{O}_3$	538	916	0.17	156	22	93.5
15	$\text{MgCd}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$	1198	8673	0.72	60	454	21.0
16	$\text{CaCd}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$	1066	1779	0.17	210	93	81.9
17	$\text{SrCd}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$	795	541	0.07	74	10	93.5
18	$\text{BaCd}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$	645	1843	0.29	212	149	74.0
19	$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$	1072	779	0.07	48	45	67.8

## 1) 塩化物処理

【0009】表1には複合酸化物のもつ全酸素量と反応で消費された酸素量も示した。通常の反応、すなわち連続式の固定床流通式メタン酸化カップリング反応において活性および選択性が高いPbO16wt%/MgOは、ハルス反応においても $\text{C}_2$ 炭化水素選択率が高く、 $\text{C}_2$ 炭化水素生成量も170nmolと比較的高い水準にある。これ以外に選択率が90%を越えたのはペロブスカイト型酸化物の $\text{SrCd}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 、 $\text{SrCeO}_3$ 、および $\text{SrCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_3$ であった。一方選択率は低いものの酸素消費量が多いことから酸素イオンの移動度が高いことが期待できる複合酸化物として $\text{CaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ を選定することが可能であり、消費酸素量は格子酸素の8%に相当し、PbO/MgOの110倍に達している。したがって、本発明に用いら

れる複合酸化物として、 $\text{SrCd}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 、 $\text{SrCeO}_3$ 、 $\text{CaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ などの混合伝導性が期待される複合酸化物があげられるが、好ましいものは $\text{CaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ 、特に好ましいものは $\text{CaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ である。

【0010】本発明におけるメンブレン成形体の形状は、メンブレンを介して一方にメタンを流通させ、他方に酸素含有ガスを流通させることができる限り、特に制限されるものではないが、例えばチューブ状、プレート状などがあげられ、成形加工および使用上チューブ状が好ましい。本発明方法において、前記複合酸化物よりなり、均一な密度および一定の形状を有するメンブレン成形体を形成する方法としては、例えば成形体の形状がチューブ状であるメンブレンチューブの場合、例えば冷間

等方加圧法(CIP)を用いることができる。具体的には、ゴム製の型に、前記したメタンパルス法において調製した前記複合酸化物の粉体を充填し、静水圧下で成型・焼結して密度が均一な気密管としてメンブレンチューブを形成することができる。

【0011】前記メンブレン成形体の表面を活性化処理する方法としては、メンブレン成形体のメタン流通側表面における塩酸処理などの塩化物処理および／またはメンブレン成形体のメタン流通側表面におけるPbO-K<sub>2</sub>O処理などがあげられる。

【0012】上記塩化物処理としては、例えばメンブレン成形体のメタン流通側の表面を塩酸などの塩化物水溶液で洗浄の後、熱風乾燥を行なう方法などがあげられる。

【0013】上記PbO-K<sub>2</sub>O処理として、例えばメンブレン成形体のメタン流通側の表面に、各成分の硝酸塩水溶液を塗布後、乾燥・焼成してメンブレン成形体に担持する方法があげられ、担持量は、0.1~10重量%、好ましくは0.1~5重量%である。

【0014】メンブレン成形体、例えば上記メンブレンチューブの表面を活性化処理して得られるメンブレン反応器のチューブ外部にメタンを流通させ、該チューブ内部に酸素または酸素含有ガスを流通させつつ、メタンの酸化カップリング反応を行なわせる。別法として、上記チューブ外部に酸素または酸素含有ガスを流通させ、該チューブの内部にメタンを流通させつつ、メタンの酸化カップリング反応を行なってもよい。上記酸素含有ガスとしては、例えば空気、燃焼排ガスなどを用いることができる。

【0015】本発明方法におけるメタンの酸化カップリング反応は、反応温度600~1000℃、好ましくは750~850℃、反応圧力0~100気圧、好ましくは0~10気圧の条件下、流通式反応装置を用いて行なうことができる。

【0016】図1aは、常圧流通式反応装置において、メンブレンチューブよりなるメンブレン反応器の1例を示したものである。図1bは、図1aの部分拡大図である。図1aおよび1bにおいて、1はメンブレンチューブであり、2は外管であり、3は生成物流出口であり、4は空気排気口であり、5はメタン導入口であり、6は空気導入口であり、7は活性化処理面であり、8は反応器部分拡大部である。活性化処理面7は、前記した塩酸処理などの塩化物処理および／またはPbO-K<sub>2</sub>O処理が施こされており、メタン導入口5よりメタンを導入し、空気導入口より酸素含有ガスとしての空気が導入され、導入された空気中の酸素がO<sup>2-</sup>の形で、メンブレン中を拡散して前記活性化処理面7に達し、そこでメタンおよび酸素が活性化されて反応し、部分酸化反応により、所定の条件下にメタンの酸化カップリング反応が起り、エタン、エチレンなどのC<sub>2</sub>炭化水素が生成され

る。この際、メンブレン中の酸素の拡散のために電極をとりつけて電流を流す必要はない。前記活性化処理は、メンブレンを介して両面でも可能であるが、酸素の拡散を阻害するため好ましくない。反応器は、反応面、すなわち活性化処理面を反応温度に維持するため、電気炉、燃焼炉などの加熱器を用いて加熱される。外管2は気密性の材料、耐熱ガラス、ステンレスなどの金属、セラミックスなどで構成される。生成したC<sub>2</sub>炭化水素は生成物流出口3より排出され、空気排気口4より排空気が排出される。別法として、メンブレンチューブ1の内面を活性化処理して、該チューブ内にメタンを流通させ、外管2内に空気を流通させ、活性化処理面でメタンの酸化カップリング反応を行なわせてもよく、この場合には外管2は省略して大気の状態でもよい。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、メタンの酸化カップリング反応によるC<sub>2</sub>炭化水素の製造にあたり、電極を用いることなく簡単な装置で、C<sub>2</sub>炭化水素を生成させる酸素活性種を形成させ、C<sub>2</sub>炭化水素への選択率を高度に維持しつつ、C<sub>2</sub>炭化水素生成活性を著しく向上しうるC<sub>2</sub>炭化水素の製造方法および該方法に用いられる装置が提供される。本発明によれば、活性化処理により、定常的反応を阻害する炭素析出を防止する効果がある。

【0018】

【実施例】以下実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。

【0019】実施例1

複合酸化物CaCO<sub>3</sub>・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を構成する各成分の硝酸塩または酢酸塩の混合水溶液を乾固させたのち600℃で焼結し、次いで400kg/cm<sup>2</sup>で成型し、900℃で2時間焼成し、さらに粉碎して得られた粉末を、冷間等方加圧法(CIP)によるゴム製の型に充填し、静水圧400kg/cm<sup>2</sup>下に成形してメンブレンチューブを形成した。該メンブレンチューブの表面にPbおよびKの硝酸塩水溶液(Pb/Kモル比=2/1)を塗布・乾燥・焼成して担持した。担持量は0.7重量%であった。得られたメンブレン反応器を、常圧流通式反応装置に用い、該メンブレンチューブ外部に上部導入口より100cc/分の割合でメタンを供給し、チューブ内部に上部導入口より空気を100cc/分の割合で供給しながら3時間程度メタンの酸化カップリング反応を行なった。得られた結果を表2および図2に示す。C<sub>2</sub>炭化水素、CO<sub>2</sub>、COなどの生成物は、メタネータ一付きFIDにて定量した。

【0020】実施例2

実施例1のPbO-K<sub>2</sub>O処理に代えて、該メンブレンチューブの表面を1N塩酸で洗浄後、熱風乾燥して塩化物処理を行なった以外実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を表2および図2に示す。

【0021】比較例1

実施例1のメンブレン反応器に代えて、多孔質アルミナに $\text{PbO} \cdot \text{MgO}$ 薄膜を形成した $\text{PbO} \cdot \text{MgO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 系メンブレン反応器を用いた以外、実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を表2および図2に示す。

【0022】

【表2】

実施例および比較例	温 度	750℃			800℃		
		生成速度 (mol/h/m <sup>2</sup> )		C <sub>2</sub> 選択率 (C-mol%)	生成速度 (mol/h/m <sup>2</sup> )		C <sub>2</sub> 選択率 (C-mol%)
		C <sub>2</sub>	CO <sub>x</sub>		C <sub>2</sub>	CO <sub>x</sub>	
実施例 1	$\text{PbO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	2.5	2.1	55	3.8	14.1	21
実施例 2	$\text{HCl} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1.4	4.1	33	1.7	6.7	20
比較例 1	$\text{PbO} \cdot \text{MgO} / \text{Al}_2\text{O}_3$	0.4	0.03	94	1.2	0.1	91

【0023】比較例2

実施例1のメンブレン反応器に代えて、 $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$ に $\text{PbO} \cdot \text{K}_2\text{O}$ 処理を施した $\text{Sr}(\text{CeYb})\text{O}_3$ 系メンブレン反応器を用いた以外、実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を図2に示す。

【0024】比較例3

実施例1のメンブレン反応器に代えて、安定ジルコニア（商品名、ZR-11、日本化学陶業社製）に $\text{PbO} \cdot \text{K}_2\text{O}$ 処理を施したジルコニア系メンブレン反応器を

用いた以外、実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を図2に示す。

【0025】実施例3

実施例1で得られた $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 複合酸化物の粉末を整粒し、1N塩酸で洗浄後、熱風乾燥を行なって塩化物処理したもの100mgをバルス反応器に導入し、窒素キャリアー中、800℃でメタン25μmolを導入してメタンの酸化カップリング反応を行なった。得られた結果を表3に示す。

10 【0026】比較例4

塩化物処理を行なわなかった以外、実施例3と同様の実験を行なった。得られた結果を表3に示す。

【0027】

【表3】

20

30

40

実施例または比較例	酸化物	格子酸素			生成物		C <sub>2</sub> 選択率 (C-mol%)
		初期 ( $\mu$ mol)	消費量 (nmol)	転化率 (%)	C <sub>2</sub> (nmol)	CO <sub>2</sub> (nmol)	
実施例 3	HCl・CaCO <sub>3</sub> ・Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1320	7004	0.53	1058	661	76.2
比較例 4	CaCO <sub>3</sub> ・Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1046	85638	8.19	27	6889	0.8

(6)

特開平5-238961

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のメンブレン反応器の1例を示す断面図である。

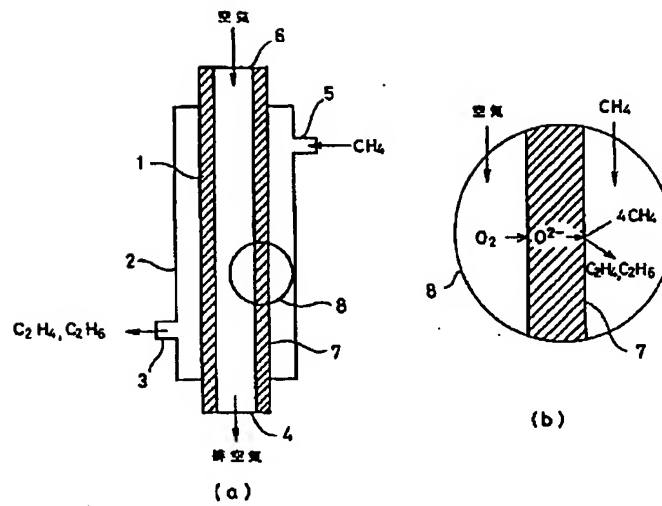
【図2】各種メンブレン反応器について、温度とC<sub>2</sub>炭化水素への転化量、すなわちC<sub>2</sub>炭化水素生成活性との関係を示すグラフである。

10

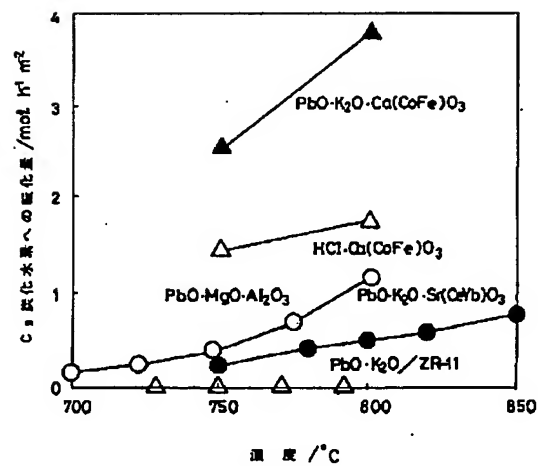
20

30

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

B 01 J 27/138

35/02

C 07 C 2/84

11/04

// C 07 B 61/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

X 7038-4G

Z 7821-4G

9280-4H

8619-4H

3 0 0